THÈSE

POUR

LE DOCTORAT EN MÉDECINE

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

ANNÉE 1921 — THÈSE — N° —

POUR

LE DOCTORAT EN MÉDECINE

PAR

Henri BIERRY

LES EFFETS CHIMIQUES

DES

Rayons ultra-violets

sur le *d*-fructose et le saccharose

Président : M. DESGREZ, *professeur*

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & Cie, ÉDITEURS
15, rue Racine, 15

1921

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

LE DOYEN : M. ROGER
ASSESSEUR : G. POUCHET

PROFESSEURS

	MM.
Anatomie	NICOLAS
Anatomie médico-chirurgicale	CUNEO
Physiologie	Ch. RICHET
Physique médicale	André BROCA
Chimie organique et Chimie générale	DESGREZ
Bactériologie	BEZANÇON
Parasitologie et Histoire naturelle médicale	BRUMPT
Pathologie et Thérapeutique générales	Marcel LABBÉ
Pathologie médicale	RENON
Pathologie chirurgicale	LECENE
Anatomie pathologique	LETULLE
Histologie	PRENANT
Clinique thérapeutique chirurgicale	Pierre DUVAL
Pharmacologie et matière médicale	POUCHET
Thérapeutique	CARNOT
Hygiène	BERNARD
Médecine légale	BALTHAZARD
Histoire de la médecine et de la chirurgie	MENETRIER
Pathologie expérimentale et comparée	ROGER
Clinique médicale	ACHARD WIDAL GILBERT CHAUFFARD
Hygiène et clinique de la 1re enfance	MARFAN
Clinique des maladies des enfants	NOBECOURT
Clinique des maladies mentales et des maladies de l'encéphale	DUPRÉ
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	JEANSELME
Clinique des maladies du système nerveux	Pierre MARIE
Clinique des maladies contagieuses	TEISSIER
Clinique chirurgicale	DELBET GOSSET LEJARS HARTMANN
Clinique ophtalmologique	De LAPERSONNE
Clinique des maladies des voies urinaires	LEGUEU
Clinique d'accouchements	BAR COUVELAIRE BRINDEAU
Clinique gynécologique	J.-L. FAURE
Clinique chirurgicale infantile	Auguste BROCA
Clinique thérapeutique	VAQUEZ
Clinique d'Oto-rhino-laryngologie	SEBILEAU

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM.			
ABRAMI	DUVOIR	LARDENNOIS	RATHERY
ALGLAVE	FIESSINGER	LELORIER	RETTERER
BASSET	GARNIER	LEMIERRE	RIBIERRE
BAUDOUIN	GOUGEROT	LEQUEUX	RICHAUD
BLANCHETIERE	GREGOIRE	LEREBOULLET	ROUSSY
BRANCA	GUENIOT	LERI	ROUVIERE
CAMUS	GUILLAIN	LEVY-SOLAL	SCHWARTZ(A.)
CHAMPY	GUILLEMINOT	MATHIEU	TANON
CHEVASSU	HEITZ-BOYER	METZGER	TERRIEN
CHIRAY	JOYEUX	MOCQUOT	TIFFENEAU
CLERC	LABBE Henri	MULON	VILLARET
DEBRE	LAIGNEL-LAVASTINE	OKINCZYC	
DESMAREST	LANGLOIS	PHILIBERT	

Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'École a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

Monsieur le Professeur A. DESGREZ

Membre de l'Académie de Médecine

Hommage respectueux et reconnaissant

LES EFFETS CHIMIQUES
des
Rayons ultra-violets
sur le *d*-fructose et le saccharose

AVANT-PROPOS

Le pouvoir de produire des substances organiques complexes comme les sucres, les graisses, les albumines, aux dépens du milieu minéral ambiant et en utilisant les radiations solaires, est le privilège des plantes à chlorophylle. L'énergie chimique ainsi accumulée dans les végétaux est le point de départ de toute activité vitale, et aujourd'hui on considère que le maintien de la vie à la surface du globe dépend de l'action de la lumière et que la restauration de l'énergie chimique dans le monde se fait au moyen de la plante verte.

Depuis les premiers travaux de Priestley qui, en 1771, — un an avant la découverte de l'oxygène — montra que les feuilles vertes sont capables d'absorber *l'air fixe*, c'est-à-dire l'acide carbonique, les recherches sur la fonction chlorophyllienne ont été

fort nombreuses. Toutefois si l'action de la lumière, touchant la synthèse des hydrates de carbone notamment, a été très étudiée, par contre son rôle possible, au cours des transformations successives de ces mêmes hydrates de carbone dans les plantes, n'a pas attiré l'attention des chercheurs.

Chose curieuse, alors que la chaleur, l'électricité, les diastases sont journellement utilisées pour provoquer des transformations de matière organique ou inerte, la lumière a été rarement employée. Cependant il paraît logique avant d'aborder l'étude du mécanisme de l'énergie lumineuse dans la chimie biologique des êtres vivant au soleil, d'observer tout d'abord les effets de cette lumière sur les substances inanimées. C'est du reste s'inspirer de l'exemple de Lavoisier qui n'a pas hésité à assimiler la respiration à la combustion chimique ordinaire, qui cependant exige une haute température ou l'intervention de réactifs chimiques puissants et incompatibles avec la vie.

Qu'advient-il, si l'on soumet les corps organiques, édifices fragiles et délicats, aux radiations ultra-violettes qui, bien qu'invisibles pour nous, constituent la forme active de la lumière ? Les faits observés ne peuvent manquer d'être suggestifs. Il *y* a, en effet, un intérêt évident à tenter de reproduire, sans le concours de corps étrangers et avec le seul moyen d'une énergie venue de l'extérieur, des types de réactions diastasiques, d'obtenir des clivages nouveaux, de réaliser des dégradations ou même des

combustions à des températures voisines de celles où opèrent les organismes.

Les premières recherches entreprises avec une lampe à vapeur de mercure sont dues à Chapman, Chadwick et Ramsbotton (1) et à Thiele (2) ; ces auteurs se bornèrent à l'étude de quelques mélanges gazeux. Enfin, en 1909, Herchfinkel (3) constata que les rayons ultra-violets décomposaient partiellement l'acide carbonique en oxyde de carbone et oxygène.

Tel était l'état de la question quand avec V. Henri, au début de 1910, nous avons entrepris une étude de l'action des rayons ultra-violets sur les hydrates de carbone, dans le but de comparer cette action à celle des acides ou des ferments solubles.

Ces premières recherches montrèrent que certains polyoses ou glucosides : saccharose, gentianose, mannéotétrose, α et β méthyl-d-glucosides, etc., soumis à l'irradiation de la lampe à mercure en quartz donnaient naissance à des corps réducteurs. Cette étude fut étendue par la suite et poursuivie avec la collaboration d'Albert Rauc.

Nous ne retiendrons ici que les recherches relatives au d-fructose et au saccharose.

1. *Journ. Chemic. Society*, t. XCI, p. 942, 1907.
2. *Zeitschr. für angew. Chem.*, t. XXII, p. 2472, 1909.
3. *Société de biologie*, t. LVIII, p. 821.

CHAPITRE PREMIER

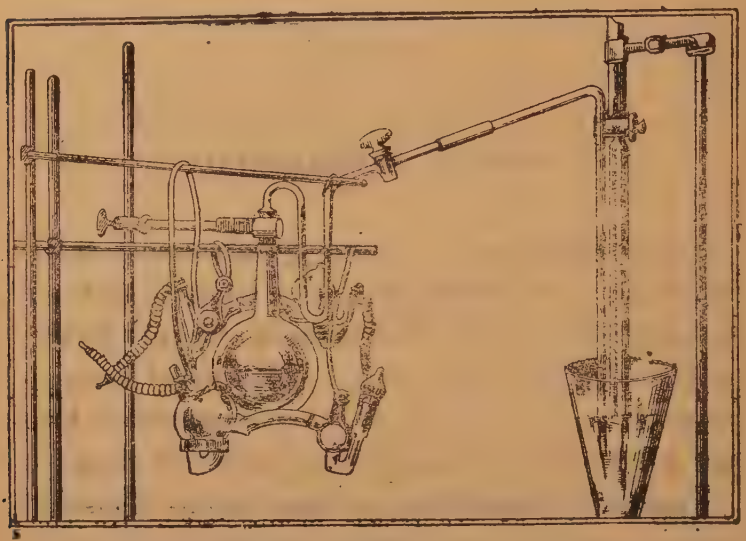
TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Source lumineuse. — Nous nous sommes servis dans toutes nos expériences de la lampe à mercure en quartz du modèle Westinghouse Cooper Hewitt montée sur un courant de 110 volts, ayant une longueur de tube lumineux de 60 millimètres et brûlant à l'air libre au régime de 60 volts et 3 ampères.

Appareil d'exposition. — Nous avons construit pour recueillir les gaz dégagés, au cours de l'exposition des solutions sucrées, un appareil composé : 1° d'un ballon de quartz de 250 centimètres cubes de capacité, fermé par un bouchon à l'émeri, traversé par un tube à faible diamètre intérieur qui est muni d'un robinet et qui, mis en communication avec une trompe à eau, permet de faire le vide dans le ballon ; 2° d'une burette graduée à robinet placée sur une cuve à mercure ; 3° d'un tube abducteur reliant le ballon de quartz à la burette, et construit de telle façon que son extrémité pénètre dans la burette et jusqu'à la hauteur du robinet de cette burette. On a ainsi réalisé un appareil qui permet de recueillir les

gaz dégagés sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

A l'aide de cet appareil clos hermétiquement, nous avons pu soumettre, en l'absence d'oxygène,



Appareil pour l'étude de l'action de rayons ultra-violets sur des solutions d'hydrates de carbone.

des solutions purgées de gaz à l'action des rayons ultra-violets.

Exposition. — Les liquides d'expérience sont placés dans le ballon et la burette est remplie de mercure ainsi que le tube abducteur jusqu'au robinet de la tubulure du ballon ; on commence l'irradiation en allumant deux lampes montées parallèlement autour du ballon de quartz.

La température se règle par le rapprochement ou l'éloignement des deux lampes, ou bien en faisant couler sur les parois du ballon de quartz un filet

d'eau froide. Les gaz qui se dégagent sont recueillis dans la burette d'où ils peuvent être enlevés facilement pour être soumis à l'analyse.

Egalement des cuves en porcelaine, remplies de solutions sucrées, étaient disposées à des distances plus ou moins grandes des lampes, et irradiées pendant des temps variables. On avait soin de remplacer l'eau au fur et à mesure de l'évaporation.

Pendant la durée de nos expériences les lampes brûlèrent, jour et nuit, de façon ininterrompue, pendant huit mois ; elles conservèrent la même activité en rayons ultra-violets.

CHAPITRE II

ACTION DES RAYONS U. V. SUR LE *d*-FRUCTOSE

Le lévulose que nous avons utilisé avait été purifié par cristallisation dans l'alcool absolu, puis dépouillé de l'alcool qu'il retient en cristallisant.

Dès les premières expériences nous avons été frappés par ce fait que les solutions aqueuses de lévulose, après exposition à l'action des rayons u. v., répandaient une forte odeur d'aldéhyde formique. Nous avons été amenés ainsi à rechercher et à caractériser d'une façon rigoureuse le méthanal dans nos solutions d'expérience par l'emploi de la réaction du bisulfite de rosaniline en solution sulfurique (1) et de la réaction de Trillat (2) : condensation du méthanal avec la diméthylaniline et formation de tétraméthyldiamidodiphénylméthane qui, oxydé par le bioxyde de plomb en milieu acétique se transforme en son hydrol qui est bleu.

Nous avons retrouvé le méthanal dans les solutions aqueuses de lévulose, après irradiation, dans toutes les conditions expérimentales où nous nous sommes pla-

1. G. Denigès, *C. R. Acad. des Sciences*, février, 1910.
2. Trillat, *C. R. Acad. des Sciences*, t. 116, p. 1891, 1893.

cés. Nous avons de plus, parmi les produits de décomposition du *d*-fructose par les rayons ultraviolets, signalé l'existence d'un dégagement gazeux au cours de l'irradiation. Pour étudier les gaz ainsi produits nous avons fait un certain nombre d'expériences, dont nous décrirons une qui peut servir de type : expérience dans laquelle nous avons utilisé l'appareil précédemment décrit.

Expérience. — Cent centimètres cubes d'une solution de lévulose pur à 8 o/o, préparée avec de l'eau distillée privée de gaz dissous par ébullition, sont introduits dans le ballon de quartz. Par aspiration à l'aide d'une trompe à eau adaptée à la tubulure de l'appareil, on fait le vide dans le ballon. On ferme le robinet de la tubulure, et puis on réunit au ballon le tube abducteur et la burette remplie de mercure, et on ouvre alors très légèrement le robinet de communication pour permettre à un index de mercure de venir se loger à la partie inférieure de la branche en U de la tubulure du ballon de quartz.

Le ballon est placé entre les tubes lumineux de deux lampes à mercure fonctionnant au régime de 60 volts et 3 ampères. Un écran en carton noir protège le tube abducteur et la cloche à gaz contre le rayonnement des lampes.

La dilatation, produite par l'échauffement, se traduit par le mouvement ascensionnel de l'index de mercure, dans une des branches de la tubulure. Au bout d'un quart d'heure le dégagement gazeux commence et on voit fort bien les bulles de gaz se former

dans la masse du liquide et venir crever à la surface.

L'index de mercure poursuit son déplacement et vient se placer contre le robinet, la pression à l'intérieur du ballon augmentant progressivement ; on ouvre alors le robinet, les gaz formés passent dans la burette graduée et le dégagement se fait régulièrement. Après vingt-quatre heures d'irradiation à la température de 70 degrés, on a environ 100 centimètres cubes de gaz dégagés, on en prend 37 centimètres cubes mesurés sur le mercure, dans une cloche à robinet, à la température de 25 degrés et sous la pression de 753 millimètres.

Analyse. — On élimine 0 cmc. 7 de gaz par lavage à l'eau distillée ; il y a disparition de 1 cmc. 7 après introduction de potasse. Un lavage au pyrogallol alcalin qui noircit légèrement ne produit pas d'absorption mesurable. Il reste 34 cmc. 6 de gaz insolubles dans l'eau et non absorbables par les solutions basiques et le pyrogallol alcalin.

Cinq centimètres cubes de ce gaz, agités sur le mercure, avec 2 centimètres cubes d'acide sulfurique bouilli ne subissent aucune absorption ; il se produit, au contraire, presque immédiatement une absorption totale quand 7 centimètres cubes sont introduits dans une éprouvette à robinet et lavés avec une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux.

On était en droit de penser que les 34 cmc. 6 de gaz étaient constituées par de l'oxyde de carbone ainsi que nous l'ont montré : 1° l'absorption totale par le chlorure cuivreux chlorhydrique ; 2° la com-

binaison avec l'hémoglobine ; 3° l'équation de la combustion eudiométrique.

A cet effet, on introduit, dans un eudiomètre sur la cuve à mercure, 10 centimètres cubes de gaz, et on les mélange avec 11 centimètres cubes d'oxygène pur. Le volume total étant de 21 centimètres cubes, on fait éclater l'étincelle électrique entre les deux tiges de platine de l'eudomiètre, et on voit le mercure monter dans l'appareil. Une lecture faite après refroidissement indique 16 centimètres cubes ; il s'est produit une contraction de 5 centimètres cubes. L'introduction dans le gaz d'une pastille de potasse et d'eau provoque une absorption de 10 centimètres cubes; par addition de pyrogallol le le volume gazeux disparaît entièrement.

On voit que : 1° le volume d'acide carbonique formé pendant la combustion eudiométrique est égal au volume du gaz combiné ;

2° Que la contraction éprouvée par le mélange du gaz et de l'oxygène après l'explosion est égale à la moitié du volume du gaz brûlé ;

3° Que le volume d'oxygène nécessaire à la combustion du gaz est égal à la moitié du volume de ce gaz.

Dans l'eau de lavage qui avait dissous 0 cmc. 7 de gaz nous avons mis en évidence la formaldéhyde par les réactions indiquées.

Résultats : 1° *gaz.* — Les gaz dégagés pendant cette expérience sont donc formés d'anhydride car-

bonique, d'oxyde de carbone et d'aldéhyde méthylique.

2° *Solution de lévulose après exposition.* — La solution présente une réaction franchement acide au tournesol, son pouvoir rotatoire a diminué, sa conductivité électrique a augmenté, l'abaissement cryoscopique a augmenté également. Si on la soumet à un entraînement par la vapeur d'eau, on trouve dans le distillat résultant de cette opération de l'aldéhyde formique.

L'étude que nous avons faite des composés hydraziniques, obtenus par l'action de la phénylhydrazine sur les corps présents dans cette solution qui avait été soumise à divers traitements : concentration dans le vide, fermentation, etc., etc., ne nous a pas permis d'obtenir des produits en assez grandes quantités pour être caractérisés avec certitude.

Dans d'autres expériences nous avons cherché à déterminer : l'influence de la température, de la présence de l'air, la nature des rayons actifs.

1° *Action de la température.* — La transformation du *d* fructose par les rayons ultra-violets se produit à la température de 10 à 20 degrés, comme à la température de 60 à 70 degrés. Il n'y a qu'une différence de vitesse ;

2° *Action en présence d'air.* — La réaction est beaucoup plus lente quant à la formation des gaz ; nous avons pu néanmoins déceler la présence de CO ;

3° *Nature des rayons actifs.* — La solution, exposée dans des ballons de verre pendant plus de quarante-huit heures, n'a donné qu'une quantité de gaz très faible ; les rayons actifs sont donc ceux dont la longueur d'onde est inférieure à 3021 U. Å.

Ces expériences ont porté sur le *d*-fructose qui est un sucre à fonction cétonique. Il nous a paru intéressant de voir comment se comporteraient des sucres aldéhydiques : glucose, arabinose, galactose, exposés dans les mêmes conditions.

Avec ces aldoses, la formation de gaz, après une durée d'exposition de vingt à trente heures, est extrêmement faible (moins de 0 cmc. 1). Ce gaz renferme l'oxyde de carbone à l'état de traces.

Conclusion. — *Sous l'influence des rayons ultraviolets, la molécule de d-fructose subit une dégradation profonde jusqu'à la formation d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone* ; c'était la première fois que, sans ferments ni agents chimiques, on obtenait une telle dégradation de ce sucre (1).

Après nous Daniel Berthelot et Gaudechon (2) ont obtenu la formation des mêmes composés en irradiant avec les mêmes agents des solutions aqueuses de lévulose, placées sur le mercure directement et à la température de 8 à 90 degrés.

1. H. Bierry, V. Henri, Albert Ranc, *Académie des Sciences*, 25 juillet 1910.

2. D. Berthelot et Gaudechon, *Académie des Sciences*, 1er août 1910.

CHAPITRE III

ACTIONS DES RAYONS U. V. SUR LE SACCHAROSE

Si l'on soumet à l'action des rayons ultra-violets des solutions de saccharose à diverses concentrations, on observe toute une série de phénomènes qui témoignent des modifications profondes subies par cet hydrate de carbone : apparition d'une réaction acide, puis formation rapide de sucre interverti, et enfin production d'un dégagement gazeux provoqué par la libération d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'aldéhyde formique, etc.

Nous avons entrepris l'étude complète du processus de décomposition du saccharose par les radiations ultra-violettes, mais les expériences consignées ici n'ont trait qu'à l'hydrolyse de la molécule de sucre.

Sous l'influence de tous les agents d'hydratation le saccharose se dédouble en ses deux hexoses générateurs : glucose et lévulose. La simple ébullition des solutions de saccharose dans l'eau distillée en provoque l'interversion ; ce phénomène, qui est considérablement activé par la présence des acides, a été étudié par un grand nombre d'auteurs qui en ont précisé les conditions.

L'inversion du saccharose est également produite par une diastase : l'invertine ou sucrase, dont la présence a été signalée chez les végétaux et les animaux. La sucrase animale qui se trouve localisée dans les cellules de la muqueuse intestinale a besoin de la présence d'électrolytes pour exercer son action hydrolysante (1).

A côté de ces agents chimiques et biochimiques qui produisent une hydrolyse du saccharose, on a indiqué les rayons solaires. Raoult (2) avait observé une inversion lente du saccharose dans des solutions de ce sucre exposées à la lumière solaire, mais ce fait fut contesté par Kreusler (3), puis par Duclaux qui toutefois signala une action accélératrice de la lumière solaire sur l'hydrolyse du sucre de canne par les acides minéraux. Cette action fut étudiée ensuite par Gillot (4). Neuberg (5) trouva, en 1908, qu'en présence de sels d'uranyle et de sels ferriques la lumière solaire agissait sur le saccharose avec formation de sucre interverti, d'osones, et « probablement d'autres corps réducteurs ».

Nous avons (6) démontré en mai 1910, que le saccharose exposé aux rayons ultra-violets donnait naissance à des produits réducteurs. D. Berthelot et

1. H. Bierry et A. Frouin, *C. R. Acad. Sciences*, CXLII, p, 1565, 1906.
2. Raoult, *C. R. Acadd. Sciences*, 73, 1049.
3. Kreusler, *Bericht. d. deuts. chemisch. Gesells.*, VIII, 93.
4. Gillot, *Académie Royale de Belgique*, 1900, p. 863.
5. Neuberg, *Biochemische Zeitschrift*, 13, 1908, p. 305 et 29, 1910, p. 279.
6. Bierry et V. Henri. *C. R. de la Soc. de Biol.*, 14 mai 1910.

Gaudechon (1), étudiant ensuite l'action des rayons U. V. sur le saccharose, constatent que les gaz qui prennent naissance sont formés par le mélange des différents gaz qui se dégagent de solutions de glucose et de lévulose, exposées dans les mêmes conditions. D'après Pougne (2) la vitesse d'hydrolyse du saccharose par les acides est triplée lorsque l'inversion s'effectue en présence des rayons ultra-violets.

La preuve directe de l'existence d'une action hydrolysante des rayons ultra-violets ne se trouve pas dans ces travaux; elle ne se trouve pas non plus dans ceux de Güntz et Minguin (3) et de H. Euler et H. Ohlsen (4). On se heurte, en effet, à un certain nombre de difficultés techniques quand on veut démontrer la présence de produits de dédoublement de sucre de canne dans des solutions irradiées. Cette recherche est rendue délicate par la formation au sein de ces solutions de produits réducteurs et optiquement actifs autres que le glucose et le lévulose. Dans de semblables conditions, les renseignements qu'on pourrait tirer d'un examen polarimétrique ou d'un essai à la liqueur de Fehling seraient entachés d'erreurs.

Le sucre interverti en présence de saccharose peut être décelé par deux moyens : 1° l'isolement du lévulose à l'état de combinaison calcique par la mé-

1. D. Berthelot et H. Gaudechon, *C. R. Acad. des Sciences*, août 1910.

2. Pougne, *Journ. de Pharmacie*, 1910, p. 540.

3. Güntz et Minguin, *C. R. Acad. Sciences*, t. 152, p. 372, 1911.

4. Euler et Ohlsen, *Journ. de Chim. Physiq.*, t. IX, 416, 1911.

thode de *Jungfleisch* et *Lefranc* et 2° la préparation des hydrazones du glucose et du lévulose par le procédé *Tanret*, ces deux méthodes permettant de régénérer l'un ou les deux monoses constituant le sucre de canne en passant par des dérivés caractéristiques.

Pratiquement, on ne peut utiliser le premier procédé que pour des recherches où l'on se trouve en présence d'une quantité assez forte de sucre interverti par rapport au saccharose. Dans un certain nombre de cas, où cette condition se trouvait réalisée, ce procédé nous a donné de bons résultats. Il n'en a pas été de même quand, dans nos liquides d'expérience, il n'y avait qu'une faible hydrolyse. La tendance marquée des solutions de lévulosate de chaux à la sursaturation, la présence dans les liqueurs de différentes combinaisons calciques, modifiant les conditions de solubilité, nous ont empêché de déceler la formation de *d*-fructose, dans des expériences où l'application de la méthode de Tanret modifiée nous donnait des résultats positifs.

La méthode de C. Tanret (1) consiste en une transformation des monoses en phénylhydrazones que l'on peut facilement isoler, puis décomposer pour en libérer les sucres générateurs. Dans l'application de ce procédé de recherches à nos liquides d'expérience, nous avons retrouvé certaines des difficultés, rencontrées avec l'emploi du lévulosate

1. C. Tanret, *Bull. Soc. chimique*, p. 393, 1902.

de calcium, et tenant à la concentration en sucre interverti. Nous avons songé à apporter à la méthode de Tanret une modification permettant de déceler de petites quantités de lévulose et de glucose en présence d'une grande quantité de saccharose. Nous avons songé à utiliser la réaction de transformation des hydrazones en osazones, de façon à obtenir un corps facile à identifier qui soit néanmoins caractéristique du sucre interverti.

Voici le mode opératoire que nous avons suivi :

Le liquide à analyser est amené à consistance sirupeuse par évaporation dans le vide à basse température. Le sirop ainsi obtenu est chauffé dans un matras scellé avec un excès de phénylhydrazine pure pendant vingt minutes au bain-marie bouillant. Après refroidissement et traitement à la benzine pour éléminer la phénylhydrazine non entrée en réaction, on sature la liqueur avec du sulfate de magnésium et on l'épuise plusieurs fois à l'éther acétique.

Cette solution éthérée après filtration est évaporée à sec dans le vide. Le résidu de cette évaporation est traité par l'alcool absolu bouillant. On filtre et on évapore à sec la liqueur alcoolique. Dans le cas de la présence de sucre interverti on a alors un résidu soluble dans l'eau et si on chauffe une demi-heure au bain-marie à 100 degrés sa solution aqueuse, après filtration, avec de l'acétate de phénylhydrazine, il se forme un précipité cristallin de phénylglucosazone insoluble dans l'eau bouillante.

Placés sur un filtre durci, ces cristaux sont lavés à l'eau chaude, à l'acétone étendue de 50 o|o d'eau, à l'alcool méthylique pur, à l'éther anhydre et finalement on les dessèche dans le vide sulfurique. Ils doivent fondre instantanément à 230 degrés.

Cette technique a été employée ainsi que les deux autres dans toutes nos expériences.

Expériences. — Les rayons ultra-violets produisent sur le saccharose (1) une série de réactions très diverses, il y a apparition de corps réducteurs, la solution devient acide, il se forme des gaz ; il était nécessaire d'étudier l'action de ces radiations d'une part en l'absence d'oxygène et d'autre part en présence d'air. De plus, on pouvait penser que s'il y a hydrolyse, elle pouvait apparaître secondairement, le saccharose donnant d'abord lieu par oxydation à des acides, et ces derniers produisant une hydrolyse du sucre. Il fallait donc se placer dans des conditions telles qu'à aucun moment de la réaction la solution ne puisse devenir acide. Enfin, la formation des gaz pouvait : soit être attribuée à la transformation ultime à laquelle donne lieu le lévulose et le glucose, soit être liée à la formation d'acides et d'autres produits d'oxydation et de réduction du saccharose. On devait donc comparer cette formation de gaz : 1° dans les solutions de saccharose pur devenant de plus en plus acides à mesure que la réaction se poursuit, et 2° dans des solutions additionnées de carbonate de

1. H. Bierry, V. Henri, Albert Ranc., *Acad. Sciences, C. R.* t. 152, p. 1629.

calcium qui ne devenaient à aucun moment acides.

Les exemples suivants résument les expériences réalisées : les solutions de saccharose ont été exposées, avec ou sans carbonate de calcium, aux radiations ultra-violettes, soit dans le vide à 40 degrés, soit au contact de l'air à 20 degrés seulement.

1° *Action des rayons ultra-violets sur des solutions de saccharose pur dans le vide.* — 150 centimètres cubes d'une solution de saccharose à 5 o/o introduits dans un ballon de quartz de 200 centimètres cubes sont irradiés à 40 degrés. Le ballon, dans lequel le vide a été fait, est relié à la burette remplie de mercure qui permet de recueillir les gaz.

Au bout de soixante-douze heures d'exposition, on observe un dégagement gazeux (50 o/o de ces gaz sont constitués par de l'oxyde de carbone). La durée totale de l'expérience est de 168 heures.

La solution de saccharose, devenue très nettement acide au tournesol, renferme de l'aldéhyde formique en assez grande quantité; elle est concentrée dans le vide, après neutralisation par le carbonate de Ca, jusqu'à consistance sirupeuse. Le sirop obtenu, qui réduit la liqueur de Fehling à la température du laboratoire (1), est additionné de 2 grammes d'hydrate de chaux pur, filtré rapidement et maintenu à la glacière à 0 degrés pendant douze heures. Des cristaux

1. On doit penser à la formation d'osones, mais disons maintenant que la recherche des osones en présence de lévulose est délicate, le lévulose pouvant, suivant sa concentration, réduire rapidement le Fehling et donner de la glucosazone avec l'acétate de phénylhydrazine à + 15 degrés ou + 20 degrés.

de lévulosate de chaux, formés et recueillis, on isole en nature du lévulose, ayant un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = -84$ degrés.

2° *Action dans le vide en présence de carbonate de calcium (solutions neutres).*— 150 centimètres cubes d'une solution de saccharose à 5 o/o introduits dans le même ballon de quartz sont irradiés dans les mêmes conditions, mais en présence de 1 gr. 50 de carbonate de calcium.

Ici, on n'observe pas de dégagement gazeux, même au bout de cent soixante-huit heures. La solution est neutre au tournesol, elle contient de l'aldéhyde formique.

Après concentration comme précédemment, elle est traitée suivant la technique de Tanret modifiée. L'obtention de glucosazone, nettement caractérisée, indique la présence de sucre interverti. Il est intéressant de noter qu'une solution de saccharose (150 c.c.) à 5 o/o, maintenue à 40 degrés pendant une heure avec du carbonate de chaux en poudre (1 gr. 5), puis filtrée, a une conductivité électrique augmentée dans la proportion de 8 à 1.

3° *Action sur les solutions de saccharose pur à l'air libre.* — 500 centimètres cubes de saccharose à 5 o/o sont placés dans une cuve et irradiés à la température de 20 degrés, au contact de l'air (l'eau est remplacée au fur et à mesure de l'évaporation). Après cent quatre-vingt-cinq heures d'irradiation cette solution est devenue acide au tournesol. Une prise d'essai montre la présence d'aldéhyde formique en

petites quantités. Dans la solution de saccharose neutralisée et évaporée dans le vide, nous avons décélé la présence du sucre interverti par la méthode de C. Tanret modifiée.

4° *Action à l'air libre en présence de carbonate de calcium.* — Comme dans 3°, mais irradiation faite après addition de carbonate de chaux à la solution de saccharose. Dans le même temps, le sucre interverti est en quantité moitié moindre que dans 3°. La réaction de la solution est neutre au tournesol.

De ces faits ressort nettement la présence de sucre interverti dans des solutions de saccharose (1) soumises à l'action des radiations ultra-violettes ; l'inversion du sucre de canne est déjà sensible après vingt heures d'irradiation à 40 degrés. Une solution de saccharose, après une exposition de quarante-huit heures (T = 40°) renferme du méthanal alors qu'on n'observe pas encore de dégagement gazeux. Le dégagement gazeux, qui est un phénomène secondaire, ne s'observe guère qu'après soixante-douze heures ; il devient marqué du cinquième au sixième jour d'irradiation à 40 degrés. De ce mélange gazeux, 50 o|o des gaz combustibles sont constitués par CO. Les solutions irradiées dans les mêmes conditions, mais en présence de carbonate de calcium, ne dégagent pas de gaz.

1. Nous nous sommes servis dans ces expériences de saccharose très pur, exempt de sels.

Conclusions

1° Les rayons ultra-violets produisent sur le saccharose en solution dans l'eau des réactions multiples : hydrolyse en glucose et lévulose, oxydation avec production d'acides, et dégradation allant jusqu'à la formation, entre autres corps, d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone ;

2° La réaction d'hydrolyse apparaît comme une réaction primaire, directe, des ultra-violets sur les molécules de saccharose et d'eau, se produisant aussi bien dans le vide qu'en présence d'oxygène, ayant lieu en solution neutre, comme une solution acide ;

3° La formation d'acides, c'est-à-dire la réaction d'oxydation, est également une réaction primaire qui se produit dès le début de l'action des rayons ultra-violets ;

4° L'apparition de produits gazeux est un processus secondaire qui semble lié à l'apparition d'acides et qui ne se produit pas lorsqu'on immobilise les acides par le carbonate de calcium.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Lorsqu'on soumet des solutions aqueuses de lévulose ou de saccharose purs, à l'action des rayons ultra-violets, émis par une lampe à mercure en quartz, à des températures variant entre 20 degrés et 70 degrés, en présence ou en l'absence d'air, on constate :

1° Que la molécule de *d-fructose* subit une dégradation allant jusqu'à la formation d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone ;

2° Que la molécule de *saccharose* devient le siège de réactions multiples : hydrolyse en glucose et lévulose, oxydation avec production d'acides, et dégradation donnant entre autres corps, H. CHO et CO.

La réaction d'hydrolyse est une réaction primaire, directe, se produisant dans le vide, ou en présence d'oxygène, s'effectuant en solution neutre ou acide.

Ces recherches, d'une part, montrent les multiples analogies des rayons ultra-violets et des ferments solubles — les dégagements gazeux rappellent même à certains égards ceux d'une fermentation, — d'autre part, viennent à l'appui de la théorie formolique de Berthelot (1860), A. Baeyer (1870). Il est, en effet,

remarquable que, sans ferments, ni agents chimiques, on puisse obtenir une dégradation profonde de la molécule sucrée susceptible de donner naissance à cette même aldéhyde, dont la condensation et la polymérisation a conduit à la synthèse des sucres.

Vu : le Président de thèse
DESGREZ

Vu : le Doyen
ROGER

Vu et permis d'imprimer,
Le Recteur de l'Académie de Paris
P. APPELL

Impr. de la Faculté de Médecine, 15, rue Racine, Paris — 5179-21